

- всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Теплофизика и информатика в образовании, науке и производстве» – Екатеринбург: УрФУ, 2012. С. 56 – 60.
3. Выбор режимов нагрева металла./ В.В. Быков, И.В. Франценок, Б.М. Хилков, Г.А. Щапов – М.: Металлургия, 1980. – 168 с.
 4. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Машиностроение, 1962. – 856 с.
 5. Губинский В.И., Минаев А.Н., Тайц Н.Ю. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 2. С. 187 – 193.
 6. Губинский В.И., Минаев А.Н. Уменьшение окалинобразования при производстве проката. – Киев: Техника, 1981. – 135 с.

7. Кузнецова Н.П., Колченко Г.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1988. № 7. С. 123 – 126.
8. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. – М.: Мир, 2000. – 176 с.
9. Темлянец М.В., Михайленко Ю.Е. Окисление и обезуглероживание стали в процессах нагрева под обработку давлением. – М.: Теплотехник, 2006. – 200 с.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965.
11. Шишкин В.А., Кузнецова Н.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 5. С. 55 – 58.

© 2013 г. Г.М. Дружинин, Ю.А. Самойлович, Е.В. Попов
Поступила 15 января 2013 г.

УДК 621.315.573.311.3

О.А. Чикова¹, В.С. Цепелев¹, А.Н. Константинов², В.В. Вьюхин¹

¹ Уральский федеральный университет

² Уральский государственный педагогический университет

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ НА ВЯЗКОСТЬ И МИРОРАССЛОЕНИЕ РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА

Аннотация. Проведено вискозиметрическое исследование расплавов Fe – Cu в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов с содержанием меди от 0 до 10 % вес. По результатам измерений в надликвидусной части диаграммы состояний определены границы области существования в расплаве микронеднородностей коллоидного масштаба.

Ключевые слова: сплав, выплавка, вязкость, микрогомогенизация.

EFFECT OF COPPER SUPPLEMENTATION ON VISCOSITY AND MICROSTRATIFIED OF MELTS IRON

Abstract. Fe – Cu melts have been studied by viscosimetry upon heating and subsequent cooling. Alloys containing 0; 0.5; 1.0; 3.0; 5.0; 10.0 % wt Cu. Based on the measurement results, the boundaries of the regions of microinhomogeneities in the melts are constructed in the phase diagram above the liquidus.

Keywords: alloy, melt, viscosity, microinhomogeneity.

Медь в сталях и чугунах является эффективным легирующим элементом. Она обеспечивает значительное упрочнение сплавов, повышает коррозионную стойкость, улучшает деформируемость сталей, влияет на антифрикционные свойства и износостойкость чугунов и графитизированных сталей, повышает прокаливаемость чугунов и сталей, существенно влияет на процессы кристаллизации и перекристаллизации в легированных сплавах [1]. В США была предложена сталь, в которой легирование Nb и V было заменено добавкой Cu. Формирующиеся при охлаждении наноразмерные, обогащенные медью частицы в α -Fe вызывают дисперсионное упрочнение стали, обеспечивают высокую пластичность и вязкость разрушения [2]. В то время как упрочняющий эффект преципитатов меди известен уже давно, механизм этого явления, а также факторы, контролирующие образование наноразмерных выделений меди остаются предметом дискуссий. Ярко выраженный эффект ОЦК-Cu выделений на механические свойства α -Fe стимулирует интерес

исследователей к изучению структурного состояния, термодинамических и упругих свойств твердых и жидких растворов Fe – Cu. Особый интерес вызывают факторы, определяющие условия их кристаллизации и связанные с явлением расслоения в сплавах Fe – Cu, а также особенности линий ликвидус в этой системе. Большое количество противоречивых данных относится к вопросу о смешиваемости Cu и Fe в жидком состоянии [3]. Диаграмма состояний системы Fe – Cu характеризуется наличием области несмешиваемости, которая появляется в переохлажденном расплаве (степень переохлаждения до 100 °С и выше); кривая расслоения сплавов системы Fe – Cu на две фазы, обогащенные соответственно железом и медью, располагается ниже кривой ликвидуса [4]. Сочетание методов ДТА, электронной микроскопии и микрорентгено-спектрального анализа позволило установить помимо метастабильного расслоения расплава с критической точкой 1704 К при $x_{Fe} = 0,53$ протекание метастабильного процесса кристаллизации $\gamma \rightarrow \delta$ в интервале со-

ставов $x_{\text{Fe}} = 0,43 - 0,96$ и метастабильного синтетического превращения $\text{ж}_1 + \text{ж}_2 \rightleftharpoons \varepsilon$, протекающего при температуре 1405 K [3].

Авторы настоящей работы предлагают перспективный способ подавления расслоения расплава Fe – Cu и получения пересыщенного медью $\alpha\text{-Fe}$ – гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости [5]. Этот способ позволяет получить массивные слитки сплавов монотектических систем с требуемой структурой в условиях естественной гравитации даже при сравнительно невысоких скоростях охлаждения; пересыщенные твердые растворы для систем с эвтектическим типом диаграммы состояния [5].

Идея метода основана на предположении о том, что за пределами области несмешиваемости в металлической жидкости в течение длительного времени могут существовать мелкодисперсные капли коллоидного масштаба, обогащенные одним из компонентов. Для их разрушения нужны перегревы над куполом расслоения до определенной для каждого состава температуры $T_{\text{гом}}$ или иные энергетические воздействия на расплав. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры расплавов монотектических и эвтектических систем обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей свойств металлической жидкости, в частности вязкости. Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости расплава, соответствующих режимам нагрева и последующего охлаждения образца. Температуру $T_{\text{гом}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. В опытах с расплавами монотектических систем зафиксирован аномально высокий разброс значений кинематической вязкости, зачастую не позволяющий корректно определить данную величину. При нагреве до определенных для каждого состава температур указанный разброс необратимо уменьшался до значений, соответствующих случайной погрешности измерений. Температуры, соответствующие разрушению микрорасслоенного состояния расплава, определяли в этом случае по необратимому уменьшению разброса значений кинематической вязкости [6 – 7].

В данной работе исследованы температурные и временные зависимости вязкости расплавов Fe – Cu с целью определения температур их гомогенизации при содержании второго компонента от 0 до 10 % вес.

Изучены сплавы, содержащие 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % вес. Cu. Вязкость ν измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов в диапазоне температур от 1550 до 1700 °C. Измерения температурных зависимостей проводили в режиме

изотермических выдержек (не менее 30 мин) со сравнительно малыми (10 – 15 °C) ступенчатыми изменениями температуры. Систематическая погрешность измерения $\nu(T)$ составляла 3 %, а случайная, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %. Измерение временных зависимостей вязкости осуществляли в отдельных экспериментах. При каждой температуре проводили 15 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °C с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью системы фоторегистрации колебаний. Экспериментальная установка, методика измерений временных и температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов и обработки экспериментальных данных подробно описаны в работах [8 – 10]. Шихтовыми материалами служили медь марки М00к и слитки карбонильного железа. Во всех опытах использовали тигли из BeO. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па.

Результаты вискозиметрического исследования расплавов Fe – Cu представлены на рис. 1 – 5. Температурная зависимость вязкости чистого железа согласуется с данными авторов [11]. Для всех исследованных расплавов системы Fe – Cu обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения (гистерезис) (см. рис. 1 – 5). Как и в экспериментах с монотектическими расплавами Al – In, Al – Pb и Ga – Pb [6, 7, 12] в ряде опытов зафиксирован повышенный разброс значений кинематической вязкости в режиме нагрева металла (см. таблицу).

Для расплавов Fe – 3 % Cu и Fe – 10 % Cu значения вязкости в режиме охлаждения выше, чем в режиме нагрева; на политермах кинематической вязкости расплава Fe – 10 % Cu отсутствует высокотемпературный совпадающий участок. Возможно, данное явление связано с протекающими в расплаве процессами диспергирования микронеоднородностей наследственного характера [13].

Авторы провели корреляционный анализ [14] полученных временных зависимостей кинематической вязкости и рассчитали среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости $\sigma \cdot 10^7$, м²/с и коэффициент корреляции Пирсона значений кинематической вязкости и времени S (см. таблицу). Метод квадратов (метод Пирсона) был применен на том основании, что необходимо было точное установление силы связи между значениями вязкости расплава и временем, которые имели количественное выражение. Обнаружено, что среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости не превышает значения среднего квадратичного отклонения значений кинематической вязкости расплава железа, определенного в аналогичных условиях. Среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости расплава железа не превыша-

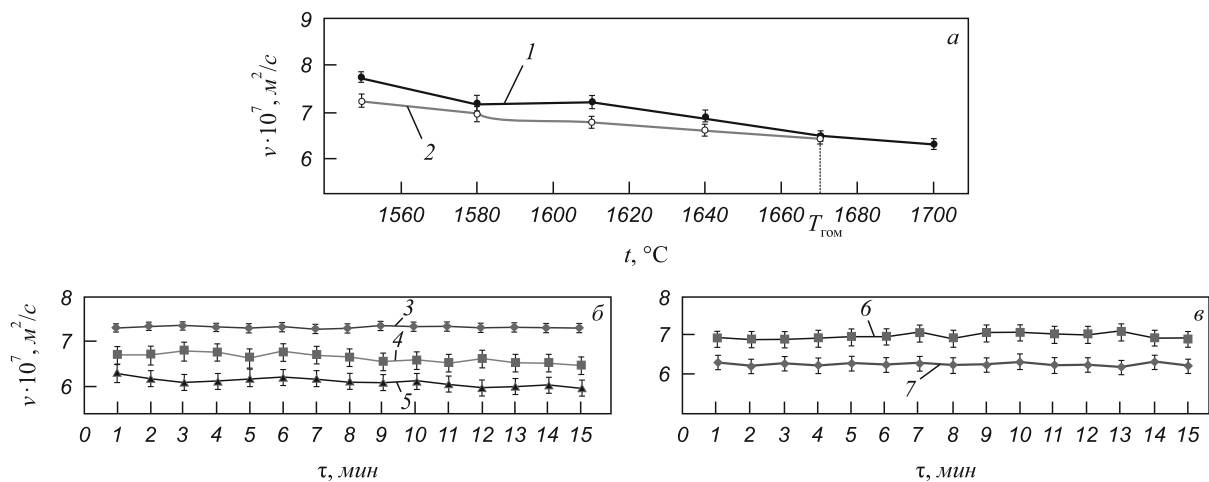


Рис. 1. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 0,5 % вес. Cu: 1 – нагрев; 2 – охлаждение; 3, 4, 5 – нагрев при температуре 1550, 1650 и 1700 °С соответственно; 6, 7 – охлаждение при температуре 1650, 1550 °С соответственно

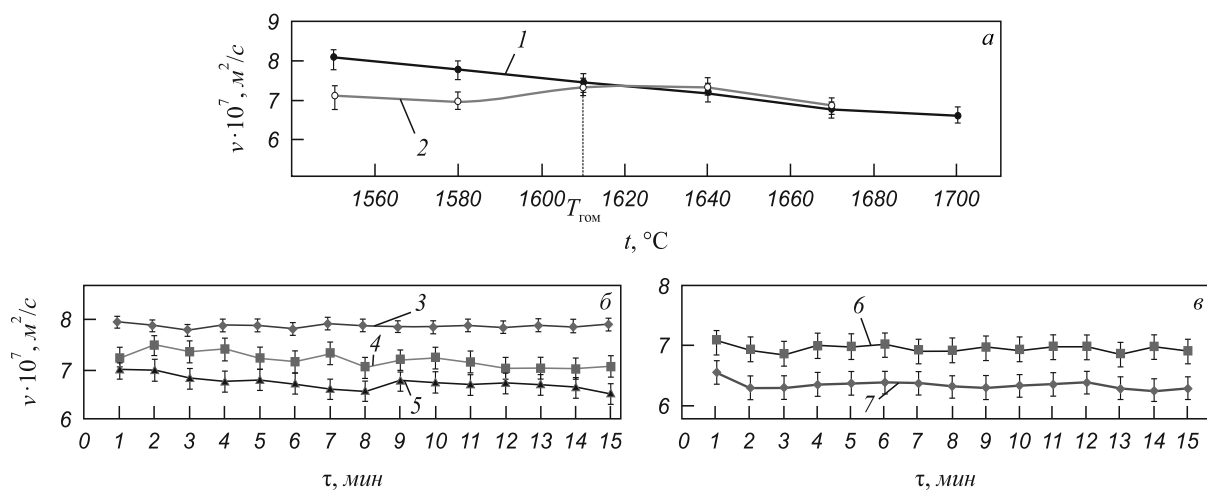


Рис. 2. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 1 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

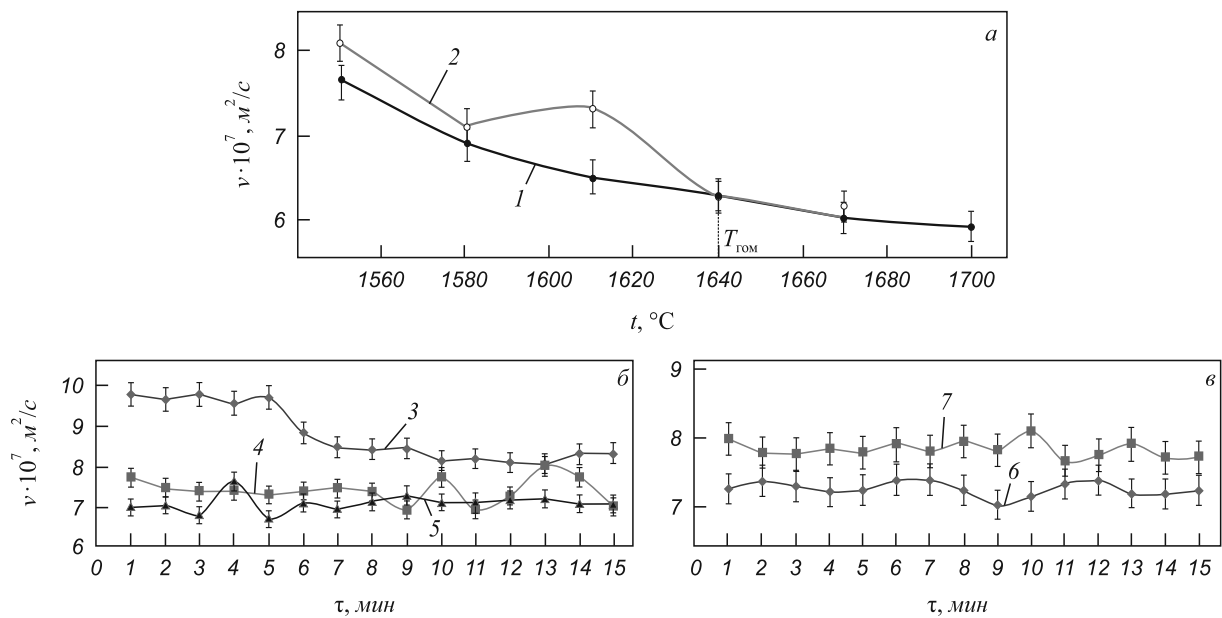


Рис. 3. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 3 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

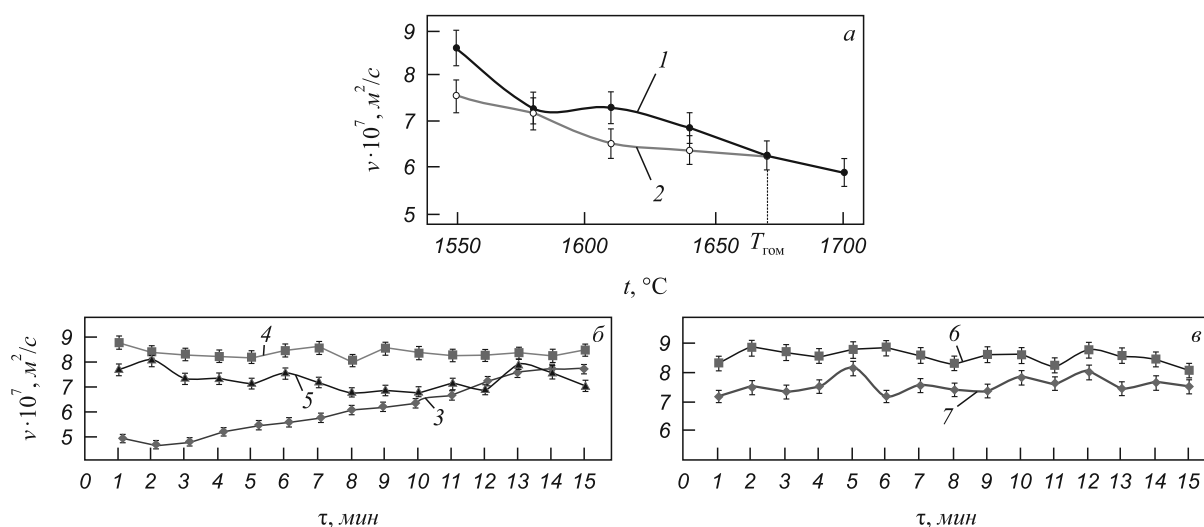


Рис. 4. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 5 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

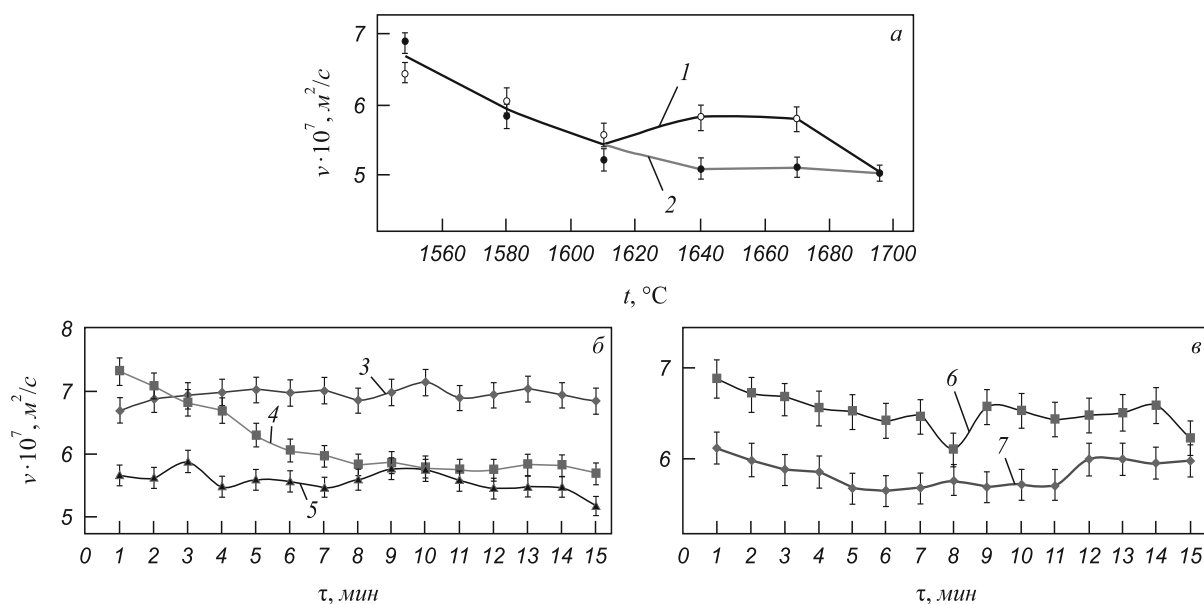


Рис. 5. Температурные (а) и временные (б, в) зависимости кинематической вязкости расплава Fe – 10 % вес. Cu (обозначения см. рис. 1)

ло $0,07 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, что отвечало заявленной случайной погрешности измерений 3 %. Коэффициент корреляции Пирсона для временных зависимостей вязкости расплава железа не превышал 0,3, что соответствовало оценке силы корреляционной связи как слабая связь. Коэффициент корреляции Пирсона для временных зависимостей вязкости расплавов в режиме нагрева превышает 0,7, что соответствует оценке силы корреляционной связи как сильная связь (см. таблицу). Данное явление связано с протекающими в расплаве релаксационными процессами, обусловленными разрушением микронеоднородностей наследственного характера [13].

Полученные результаты можно качественно интерпретировать с позиций представлений о метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов [5]. Согласно этим представлениям при переходе через купол макро-

расслоения [15] не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор меди в железе и в определенном интервале температур продолжает сохраняться микрорасслоенное состояние. В той области состояний, где указанная микрогетерогенность имеет достаточно крупный масштаб, отмечаются нестабильность фиксируемых значений вязкости. Судя по ветвлению кривых $\nu(T)$ переход расплава в состояние истинного раствора происходит лишь вблизи точек этого ветвления. Температуру $T_{\text{гом}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, авторы определили по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. С увеличением содержания меди в расплаве $T_{\text{гом}}$ увеличивается и для расплава Fe – 10 % вес. Cu она выше 1700 °C (см. рис. 5). Согласно данным работы [5], после перегрева выше $T_{\text{гом}}$,

**Среднее квадратичное отклонение значений
кинематической вязкости $\sigma \cdot 10^7$ м²/с
и коэффициент корреляции Пирсона значений
кинематической вязкости и времени S расплавов
системы Fe – Cu**

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{нагрев}}$	$\sigma_{\text{охлаждение}}$	$S_{\text{нагрев}}$	$S_{\text{охлаждение}}$
Fe – 1 % вес. Cu				
1550	0,010	0,013	0,09	0,30
1650	0,038	0,018	0,79	0,52
1700	0,034		0,76	
Fe – 3 % вес. Cu				
1550	0,176	0,030	0,89	0,26
1650	0,079	0,027	0,10	0,25
1700	0,053		0,20	
Fe – 0,5 % вес. Cu				
1550	0,006	0,018	0,30	0,45
1650	0,027	0,011	0,85	0,20
1700	0,024		0,82	
Fe – 5 % вес. Cu				
1550	0,321	0,059	0,92	0,4
1650	0,046	0,069	0,23	0,3
1700	0,133		0,34	
Fe – 10 % вес. Cu				
1550	0,027	0,048	0,27	0,55
1650	0,139	0,040	0,89	0,02
1700	0,042		0,57	

расплав Fe – Cu необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла даже при промышленных скоростях охлаждения и можно ожидать подавления расслоения металлической жидкости и получения пересыщенного медью α -Fe.

Выводы. Проведено вискозиметрическое исследование расплавов Fe – Cu с содержанием меди 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % вес. в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов.

Для всех исследованных сплавов обнаружено расхождение политем кинематический вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца.

Во всех опытах в области гетерогенных состояний расплавов при нагреве зафиксирован увеличенный разброс значений вязкости, который необратимо уменьшался в режиме охлаждения.

Определены температуры $T_{\text{гом}}$, отвечающие необратимому переходу расплавов Fe – Cu с содержанием меди 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % вес. в гомогенное состояние. С увеличением содержания меди в расплаве $T_{\text{гом}}$ увеличивается и для расплава Fe – 10 % вес. Cu она выше 1700 °C. Перегрев расплава Fe – Cu выше $T_{\text{гом}}$ существенно изменяет условия кристаллизации металла даже при промышленных скоростях охлаждения и можно ожидать подавления расслоения металлической жидкости и получения пересыщенного медью α -Fe.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сильман Г.И., Камынин В.В., Гончаров В.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 8. С. 18 – 22.
2. Горностырев Ю.Н., Карькин И.Н., Карькина Л.Е. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 7. С. 1317 – 1324.
3. Чигаев В.В., Касов В.Д., Турчанин М.А., Серов И.В. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2005. № 2. С. 41 – 46.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. Т. 2 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
5. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М. и др. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 369 с.
6. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Полонец И.В. // Физика металлов и металлосоединение. 1992. № 9. С. 111 – 115.
7. Колобова Т.Д., Чикова О.А., Попель П.С. // Металлы. 2003. № 6. С. 32 – 35.
8. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н. // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919 – 920.
9. Пат. 2386948 РФ. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Опубл. 20.04.2010. Бюл. № 11.
10. Пат. 104721 РФ. Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Опубл. 25.05.2011. Бюл. № 14А.
11. Васин М.Г., Ладьянов В.И. // Вестник Удмурдского университета. Физика. 2005. № 4. С. 99 – 116.
12. Суханова Т.Д., Чикова О.А., Попель П.С., Бродова И.Г. // Расплавы. 2000. № 6. С. 11 – 15.
13. Чикова О.А. // Расплавы. 2008. № 9. С. 54 – 64.
14. Поводатор А.М., Конашков В.В., Вьюхин В.В., Цепелев В.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 2. С. 18 – 21.
15. Чикова О.А., Витюнин М.А., Ченцов В.П., Сакун Г.В. // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. № 2. С. 1 – 7.

© 2013 г. О.А. Чикова, В.С. Цепелев,
А.Н. Константинов, В.В. Вьюхин
Поступила 14 марта 2013 г.